



TITLE:

Development of Bismuth-based Oxyhalide  
and Chalcogenide Semiconductors for Solar  
Energy Conversion Systems( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Kunioku, Hironobu

---

CITATION:

Kunioku, Hironobu. Development of Bismuth-based Oxyhalide and Chalcogenide Semiconductors for Solar Energy Conversion Systems. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20582>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2018-05-23に公開

京都大学	博士 (工学)	氏名	国 奥 広 伸
論文題目	Development of Bismuth-based Oxyhalide and Chalcogenide Semiconductors for Solar Energy Conversion Systems (太陽光エネルギー変換系のためのビスマス系オキシハライド及びカルコハライド半導体の開発)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、太陽光エネルギーを化学エネルギーまたは電気エネルギーへと変換するためのビスマス系オキシハライド及びカルコハライド半導体材料の開発を目的とし、可視光を吸収し水を水素と酸素へと安定に分解可能な光触媒用材料、および可視光全領域から近赤外領域まで広範囲の光を電気エネルギーへと変換可能な太陽電池用材料の開発に取り組んだ研究の成果をまとめたものである。論文は序論および5章で構成されている。</p> <p>第1章では、層状ビスマスオキシハライドの一種である <math>\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}</math> が、可視光を吸収し、水から酸素を安定に生成できる光触媒材料であることを初めて見出し、その物性を詳細に調べている。電気化学測定及び第一原理計算の結果から、<math>\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}</math> の価電子帯上端付近の状態密度が、塩化物アニオンの <math>\text{Cl-3p}</math> 軌道ではなく、酸素アニオンの <math>\text{O-2p}</math> 軌道によって主に占められ、かつその上端準位が通常の酸化物やオキシハライドと比べて特異的に高いことを見出している。従来の混合アニオン化合物の価電子帯上端付近の状態密度は、主に非酸素アニオン種の <math>\text{p}</math> 軌道から構成されるため、光吸収によって生成した正孔がこれらの非酸素アニオン上に局在化することにより不可逆な酸化が起こり容易に失活すると考えられるが、本 <math>\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}</math> 化合物では正孔は価電子帯上端を占める安定な酸素アニオンに局在化することにより、酸化失活が効果的に抑制され、結果として水の酸化が安定に起こりえたものと提案している。さらに、この <math>\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}</math> を酸素生成系光触媒として用い、水素生成系光触媒と組み合わせることにより、可視光二段階励起型水分解を実証している。</p> <p>第2章では、第1章で見出した <math>\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}</math> と同じシレン・アウリビリャス構造を有する一連のビスマスオキシハライド、<math>\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}</math> (<math>\text{M} = \text{Nb, Ta}</math>; <math>\text{X} = \text{Cl, Br}</math>)について、各構成元素がバンドレベルおよび水の光酸化反応に対する活性と安定性に与える影響について詳細な検討を行っている。いずれの化合物においてもその価電子帯上端は主に <math>\text{O-2p}</math> 軌道、伝導帯下端は主に <math>\text{Bi-6p}</math> 軌道で構成され、<math>\text{Bi}</math> と <math>\text{O}</math> 以外の構成元素はバンドレベルにほとんど影響を与えないことが明らかとなった。また、<math>\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}</math> の場合と同じく、いずれの価電子帯上端準位も、通常の酸化物やオキシハライドに比べて特異的に高く、さらに可視光照射下において安定に水を酸化できることを見出している。<math>\text{O-2p}</math> 軌道から構成されながらも特異的に高い価電子帯上端レベルは、これら化合物中における <math>\text{Bi-6s}</math> と <math>\text{O-2p}</math> 軌道、さらには <math>\text{Bi-6p}</math> 軌道との特異な相互作用により合理的に説明が可能であり、<math>\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}</math> 化合物中の <math>\text{Bi}</math> と <math>\text{O}</math> からなる層がこのような特異なバンドレベルの形成および安定な水の酸化能の発現に重要な役割を果たしていることを提案している。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	国 奥 広 伸
<p>第3章では、第2章で検討した <math>\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}</math> 化合物群における光触媒的な水の酸化活性の向上を目的として、合成条件が各物性と光活性に与える影響を検討している。通常の金属酸化物では合成時の焼成温度上昇に伴って結晶成長が進行して結晶子径が増大するが、<math>\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}</math> 系では合成時の焼成温度増加にともなって結晶子径は逆に減少し、比表面積が増加することを見出している。各試料の元素分析から、<math>\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}</math> 系では高温焼成時にハロゲン種の揮発が起こり、結晶が分断されて結晶子径が減少することを明らかにするとともに、この際に生じた表面の欠陥サイトが光触媒活性の低下を引き起こしている可能性を示唆している。様々な合成法を検討した結果、前駆体のひとつであるビスマスオキシハライドを数パーセント過剰に添加して合成することにより、ハロゲン種がほぼ量論比で含まれる試料が得られ、可視光照射下における酸素生成活性が大幅に向上することを実証している見出している。</p> <p>第4章では、シレン・アウリビリアス型 <math>\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}</math> と類似の構造を有することが提唱されながらも、その詳細な構造解析や光触媒としての応用が報告されていなかった <math>\text{Bi}_6\text{NbWO}_{14}\text{Cl}</math> について検討を行っている。放射光 X 線回折測定によるリートベルト解析から、<math>\text{Bi}_6\text{NbWO}_{14}\text{Cl}</math> が過去に提唱された構造モデルに概ね近い構造であるものの、ペロブスカイト層の歪みに起因する対称性のより低い構造であることを明らかにしている。さらに <math>\text{Bi}_6\text{NbWO}_{14}\text{Cl}</math> が他のビスマス系酸化物やオキシハライドのそれと比べて特異的に高い価電子帯上端レベルを有し、かつ可視光照射下において安定に水を酸化して酸素を生成可能であることを明らかにするとともに、<math>\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}</math> とは明らかにバンドギャップが異なることから、シレン・アウリビリアス型および関連構造の化合物群における構造制御によるバンド制御の可能性を示唆している。</p> <p>第5章では、ビスマスカルコハライドの新規低温合成法の開発を検討している。<math>\text{BiSI}</math> などのビスマスカルコハライドは、広範囲の可視光を吸収可能でありかつ有害な元素を含まないことから、次世代の太陽電池材料として期待されているが、通常の高温加熱を伴う合成法ではハロゲン種の揮発が容易に起こり、その合成例が極めて限定されてきた。本論文では、室温下での液相法で容易に合成可能なオキシハライド <math>\text{BiOBr}_{1-x}\text{I}_x</math> を前駆体として用い、これらを硫化水素流通下にて <math>150^\circ\text{C}</math> 程度の低温で短時間加熱することにより、結晶中の酸素アニオンが硫黄アニオンへと置換され、対応する <math>\text{BiSBr}_{1-x}\text{I}_x</math> が容易に得ることを初めて示している。<math>150^\circ\text{C}</math> 程度の低温で相転移が進行するため、ハロゲン種の揮発がほとんど起こらず、前駆体中の臭素とヨウ素の比が維持されることにより、これらのバンドギャップすなわち吸収特性を自在に制御できることを明らかにしている。さらにセレン化水素を用いることにより、さらに近赤外領域まで吸収可能な <math>\text{BiSeI}</math> の合成にも成功している。本手法によって得られた化合物はいずれも高い光電流変換効率を示し、太陽電池材料として有望であることを示している。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、太陽光エネルギーを化学エネルギーまたは電気エネルギーへと変換するためのビスマス系半導体材料の開発を目的とし、可視光を吸収し水を水素と酸素へと安定に分解可能な光触媒用材料、および可視光全領域から近赤外領域まで広範囲の光を電気エネルギーへと変換可能な太陽電池用材料の開発に取り組んだ研究の成果をまとめたものである。論文は序論および5章で構成されており、得られた成果の概要は以下の通りである。

第1章では、層状ビスマスオキシハライドの一種である  $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  が、可視光を吸収して安定に水から酸素を生成できる光触媒材料であること、さらにはその価電子帯が主に O-2p 軌道から構成されるにもかかわらず、その上端準位が通常の酸化物と比べて特異的に高いことを初めて見出している。これを適切な水素生成光触媒と組み合わせて定常的な可視水分解を実証するとともに、その安定性が特異なバンド構造に起因することを提案している。第2章では、上記の化合物と同じ結晶構造を有する  $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) について検討を行い、これらの価電子帯上端準位が上記  $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  と同様に通常の酸化物に比べて特異的に高いこと、さらにはその起源が Bi-6s 軌道と O-2p 軌道さらには Bi-6p 軌道との特異な相互作用にあることを見出している。第3章では、上記の  $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$  をハロゲン過剰な条件で合成することにより、表面近傍のハロゲン欠損生成が抑制され、その酸素生成活性が大幅に向上することを見出している。第4章では、上記  $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$  と類似構造を有する  $\text{Bi}_6\text{NbWO}_{14}\text{Cl}$  を合成し、これが可視光照射下、安定して水を酸化することを見出し、これら一連の化合物群におけるさらなるバンド制御の可能性を示している。第5章では、太陽電池材料として期待されながらもその合成が困難であったビスマスカルコハライド  $\text{BiSX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) が、ビスマスオキシハライド  $\text{BiOX}$  を原料として用い硫化水素流通中  $150^\circ\text{C}$  程度の低温で加熱することで容易に得られることを初めて見出し、本手法で作成した光電極が可視光のほぼ全領域において高い光電変換効率を示すことを見出している。

本論文は、可視光水分解用ビスマスオキシハライド光触媒を開発するとともに、太陽電池材料用ビスマスカルコハライドの低温合成手法も開発し、高効率太陽エネルギー変換系の構築に向けた、新規性と独創性のある結果を報告するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年4月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規定第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

